



Espacenet

Bibliographic data: RU 2168471 (C2)

FIBER GLASS, LUBRICATING COMPOSITION AND COMPOSITE BASED THEREON

Publication date: 2001-06-10
Inventor(s): ERIK OZH E [FR]; DID E MJULLER [FR]; MISHEL ARPEHN [FR] +
Applicant(s): VETROTEX FRANCE SA [FR] +
Classification:
 - International: C03C25/10; C03C25/36; C03C25/40; C04B14/44; C07F7/18;
 C08L83/06; C08L83/08; (IPC1-7): C03C25/40; C08L83/06;
 C08L83/08
 - European: C03C25/36; C03C25/40; C07F7/18C4B
Application number: RU19960118037 19960830
Priority number (s): FR19950010316 19950901
Also published as:

- EP 0761819 (A1)
- EP 0781819 (B1)
- US 5736248 (A)
- TR 970224 (A2)
- SK 198798 (A3)
- more

Abstract of RU 2168471 (C2)

Si(R₁)(R₂)(R₃)(R₄)

chemical industry. SUBSTANCE: described are glass fibers coated with lubricating composition comprising at least one silane having formula Si(R₁)(R₂)(R₃)(R₄) wherein R₁ and R₂ are alkoxy groups; R₃ is alkoxy group or residue based only on carbon, hydrogen and optionally nitrogen, and R₄ is residue based only on carbon, hydrogen and optionally nitrogen, comprising at least one unsaturated cycle, substituted by at least unsaturated chain conjugated with cycle. EFFECT: higher resistance of glass fiber to effect of corroding medium. 11 cl, 12 ex, 3 tbl



(19) RU (11) 2 168 471 (13) C2
(51) МПК⁷ C 03 C 25/40, C 08 L 83/06,
83/08

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 96118037/03, 30.08.1996

(24) Дата начала действия патента: 30.08.1996

(30) Приоритет: 01.09.1995 FR 9510316

(43) Дата публикации заявки: 27.11.1998

(46) Дата публикации: 10.06.2001

(56) Ссылки: EP 0297602 A2, 04.01.1989, SU 1605482 A1, 15.11.1990, SU 909916 A, 07.11.1987, DE 3120764 A1, 25.02.1982, US 4370157 A, 25.01.1983.

(98) Адрес для переписки:
103735, Москва, ул. Ильинка 5/2, Союзпатент,
Ятровой Л.И.

(71) Заявитель:
ВЕТРОТЕКС ФРАНС (FR)

(72) Изобретатель: Эрик ОЖЬЕ (FR),
Дидье МИЛЛЕР (FR), Мишель АРПЭН (FR)

(73) Патентообладатель:
ВЕТРОТЕКС ФРАНС (FR)

(74) Патентный поверенный:
Ятрова Лариса Ивановна

(54) УПРОЧНЯЮЩЕЕ СТЕКЛОВОЛОКНО, ЗАМАСЛИВАЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ И КОМПОЗИТ НА ИХ
ОСНОВЕ

(57) Настоящее изобретение касается стекловолокон, покрытых жировым составом, содержащим по меньшей мере один силиан, имеющий формулу: $S(R_1)(R_2)(R_3)R_4$, в которой R^1 , R^2 представляют собой алюксигруппы, R^3 представляет собой алюксигруппу или остаток только на основе углерода, водорода и, возможно, азота,

R^4 представляет собой остаток на основе только углерода, водорода и, возможно, азота, содержащий по меньшей мере один ненасыщенный цикл, замещенный по меньшей мере одной ненасыщенной целью, сопряженной с циклом. Технической задачей изобретения является повышение стойкости волокна к действию корrodирующей среды. З с. и 7 з.л.ф.п. 3 табл.

R U 2 1 6 8 4 7 1 C 2

RU 2 1 6 8 4 7 1 C 2



(19) RU (11) 2 168 471 (13) C2
(51) Int. Cl. 7 C 03 C 25/40, C 08 L 83/06,
83/08

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 96118037/03, 30.08.1996
(24) Effective date for property rights: 30.08.1996
(30) Priority: 01.09.1995 FR 9510316
(43) Application published: 27.11.1998
(46) Date of publication: 10.06.2001
(98) Mail address:
103735, Moskva, ul. Il'inka 5/2,
Scuzpatent, Jarrovskij L.I.

(71) Applicant:
VETROTEKS FRANS (FR)
(72) Inventor: Ehrik OZh'E (FR),
Did'e MJUILLER (FR), Mishel' ARPEH N (FR)
(73) Proprietor:
VETROTEKS FRANS (FR)
(74) Representative:
Jatrova Larisa Ivanovna

(54) FIBER GLASS, LUBRICATING COMPOSITION AND COMPOSITE BASED THEREON

(57) Abstract:
FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:
described are glass fibers coated with
lubricating composition comprising at least
one silane having formula Si(R₁)(R₂)(R₃)(R₄)
wherein R¹ and R² are alkoxy groups; R³ is
alkoxy group or residue based only on

carbon, hydrogen and optionally nitrogen, and
R⁴ is residue based only on carbon,
hydrogen and optionally nitrogen, comprising
at least one unsaturated cycle, substituted
by at least unsaturated chain conjugated
with cycle. EFFECT: higher resistance of
glass fiber to effect of corroding medium.
11 cl, 12 ex, 3 tbl

RU 2 168 471 C 2

R U 2 1 6 8 4 7 1 C 2

Настоящее изобретение касается нитей (или "волокон") из стекла, предназначенный для упрочнения органических и/или неорганических материалов, причем эти нити и/или материалы пригодны для использования в коррозионной среде (влага, среда, загрязненная NaCl, кислая или щелочная среда). Настоящее изобретение касается также композиций, используемых для покрытия нитей и упрочненных продуктов (или "композитов"), полученных из этих нитей.

Давно известно использование стекловолокон для упрочнения органических и/или неорганических материалов. Наиболее часто используемые волокна представляют собой волокна из стекла Е, т.е. из композиции, полученной на основе звукотехнической смеси $\text{SiO}_2\text{-}\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ при 1170°C . Эти волокна обычно покрыты в процессе их изготовления жировым составом, предназначенный, в частности, защищать волокна от абразивного износа и обеспечить адгезию между стеклом и материалом, который эти волокна должен упрочнить (в основном хорошая адгезия способствует получению композитов с хорошими механическими свойствами). Волокна из стекла Е, покрытые жировым составом, также пригодны к соединению с органическими, термопластичными или термореактивными материалами при создании композитов с хорошими механическими свойствами. Однако в некоторых коррозийных средах (например, когда эти волокна непосредственно, т.е. без защиты органическим материалом - соединены с щелочным материалом, например цементом, или когда композиты, выполненные на основе этих волокон, подвергнуты значительным механическим напряжениям в некоторых коррозийных средах, а именно в цементе или в некоторых сооружениях, постоянно контактируя с водой, солью или кислотой) эти волокна разрушаются, их механические свойства снижаются, что приводит к уменьшению их упрочняющей эффективности с течением времени.

Эту проблему пытались разрешить различными методами. В частности, известно, что изменения состав стекла, из которого образовывали волокна, с тем чтобы повысить химическую стойкость этих волокон в отношении высокожелочной среды. Состав такого стекла, называемого щелочестойким, содержит в основном значительное количество оксида циркония и представляет собой, например, $\text{Na}_2\text{O}\text{-}\text{ZrO}_2\text{-}\text{SiO}_2$.

Классический состав этих стекол, в частности, описан в патente GB 1205028.

Однако если даже эти стекла менее подвержены действию щелочной среды, чем стекло Е, их разрушение только возрастает, а снижение их механических свойств может быть значительно при некоторых условиях. Кроме того, использование таких волокон в настоящее время остается ограниченным при прямом упрочнении цемента, эти волокна, даже покрытые жировым составом, обычно используемым для увеличения адгезии волокон из стекла Е к органическим материалам, склеиваются с органическими материалами более слабо, чем волокна из стекла Е, и по этой причине представляют весьма ограниченный интерес при упрочнении названных материалов. Такие волокна, даже

покрытые жировым составом, традиционно используемым для покрытия волокон из стекла Е для придания им способности к сплетению, могут быть сплетены с трудом.

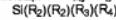
Кроме того, известно покрытие стекловолокон, предназначенных для упрочнения цемента, грунтовкой, состав которой должен защищать поверхность волокон от воздействия цемента. Для этой цели были предложены многочисленные соединения, например, покрытие волокон фурановой смолой, однако большинство из них обеспечивало лишь временную защиту (EP 0297602).

Другие решения (такие как добавка агента, поникающего основность сред, в которых находятся волокна) касались только специфического применения и, значит, имели весьма ограниченное применение. Известно также использование других упрочнителей (углеволокно и т.д.) для создания композитов, устойчивых в коррозионной среде, однако цена таких упрочнителей остается повышенной в сравнении с ценой стекловолокон, а потому и использование иных упрочнителей ограничено.

Настоящее изобретение устраняет вышесказанные недостатки. Настоящее изобретение предлагает стекловолокно, позволяющее осуществлять более значительное упрочнение и/или надежнее поддерживать упрочняющий эффект во времени при воздействии по меньшей мере одной из следующих коррозионных сред: влажная среда, среда, загрязненная NaCl, кислотная среда, щелочная среда.

Изобретение предполагает, в частности, стекловолокно, способное к надежному соединению с органическими материалами и/или неорганическими материалами с образованием композитов, обладающих улучшенными механическими свойствами до и после старения на протяжении по меньшей мере некоторого периода времени при нахождении в по меньшей мере одной из следующих сред: влажная среда, среда, загрязненная NaCl, кислотная среда, щелочная среда, и/или стекловолокна, разрушение которых в по меньшей мере одной из названных выше коррозионных сред значительно замедлено (снижение механических свойств композитов, полученных на основе этих стекловолокон, менее быстрое).

Стекловолокна, согласно заявляемому изобретению, покрыты жировым составом, содержит по меньшей мере один силан, имеющий следующую формулу:



в которой

R_1, R_2 представляют собой алкооксигруппы,

R_3 представляет собой аллоксигруппу или

остаток на основе только углерода, водорода и, возможно, азота.

R_4 представляет собой остаток только на основе углерода, водорода и, возможно, азота, содержащий по меньшей мере один ненасыщенный цикл, замещенный по меньшей мере одной ненасыщенной цепью, сопряженной с циклом.

Настоящее изобретение касается также жирового состава, используемого для покрытия волокон, при этом назначенный состав содержит по меньшей мере один силан, имеющий вышеуказанную формулу.

Говоря о "составе, содержащем ...", имеют в виду "состав, один из исходных компонентов которого представляет собой ...", независимо от изменений, произошедших с этим компонентом в "составе". Таким же образом, говоря о "волокнах" из стекла, покрытых ..., имеют в виду "волокна из стекла, которые были покрыты ...", независимо от изменений, происходящих с покрытием после обычных обработок, которых подвергались стекловолокна, а именно после операций высушивания и/или полимеризации.

Стекловолокна, согласно изобретению, получают в соответствии с известными способами. Обычно производство стекловолокон, согласно изобретению, осуществляют следующим образом: струи расплавленного стекла механически протививаются через отверстия одной или нескольких фильтр, образуя непрерывные полотнища из ниточек, после чего ниточки покрывают жировым составом, согласно изобретению, перед тем как сбрасывать их в одно или несколько волокон. Эти волокна возможно затем намотать на вращающуюся катушку перед тем, как подвергнуть другим операциям (размотке для последующего разрезания, ткань), или разложить на движущемся конвейере или же возможно разрезать сразу после их образования с помощью средства, служащего для протягивания (непосредственная разрубка под фильтром). Составление волокон изменяют таким образом в зависимости от предполагаемого использования. Стекловолокна, согласно изобретению, могут иметь вид намотки непрерывных нитей (вид нарезанных нитей, вид полотнищ из непрерывных спутанных волокон, оплетки, лент, сеток и т.д., причем эти различные волокна в основном образованы ниточками, имеющими диаметр между 5 и 24 мкм).

Стекловолокна, согласно изобретению, могут быть получены из любого типа стекла, который обычно используется для изготовления упрочняющих стекловолокон. Волокна, согласно изобретению, могут представлять собой волокна из стекла E, волокна из стекла типа "R" (механически прочное) или типа "S" на основе оксида кремния, оксида алюминия, оксида магния и, возможно, оксида кальция, волокна из щелочестойкого стекла и т.д. В частности, в случае, когда стекловолокна, согласно изобретению, представляют собой волокна из стекла E, они преимущественно получены из стекла, включающего в основном следующие компоненты, содержание которых показано в весовых процентах: 52-58% SiO₂, 12-16% Al₂O₃, 16-25% CaO, 4-13% B₂O₃, 0-6% MgO, 0-2% оксидов щелочных металлов (в основном Na₂O и/или K₂O), это стекло может также содержать другие составляющие, такие как фтор, TiO₂, CuO, BaO, ZnO, ZrO₂, Li₂O, SO₃ и т.д., в количествах, не превышающих 1% для каждого из этих составляющих. Другие стекла, также пригодные для использования при выполнении упрочняющих волокон, но менее часто используемые по этому назначению, могут быть также названы, а именно химически стойкие стекла следующего состава, данного в весовых процентах: 57-50% SiO₂, 11-13% Al₂O₃, 20-22% CaO, 2-5% MgO, 0-0,5% B₂O₃, 2-3% TiO₂, 0-3% ZnO, 0,9-1%

Na₂O и/или K₂O), или стекла, устойчивые к кислотной среде, следующего состава, показанного в вес. процентах: 60-65% SiO₂, 2-6% Al₂O₃, 14-15% CaO, 1-3% MgO, 2-7% B₂O₃, 7-10% Na₂O и/или K₂O, 0-0,4% Fe₂O₃.

Предпочтительно стекловолокна, согласно заявляемому изобретению, представляют собой волокна из стекла, называемого "щелочестойкое", это стекло содержит в основном оксид циркония ZrO₂. Этим волокна могут быть выбраны среди всех волокон из "щелочестойких" стекол (так, что описаны в патентах GB 1290528, US 4345037, US 4036654, US 4014705, US 3859106 и т.д.) и содержащих предпочтительно по меньшей мере 5 мол.% ZrO₂. Согласно варианту выполнения изобретения, стекло, из которого образуют волокна, содержит SiO₂, ZrO₂ и по меньшей мере один оксид щелочного металла, предпочтительно Na₂O, в качестве основных компонентов.

Состав щелочестойкого стекла, в основном используемого при изготовлении стекловолокон, согласно изобретению, описан в патенте GB 1290528 и включает в основном следующие компоненты, данные в молярных процентах: 62-75% SiO₂, 7-11% ZrO₂, 13-21% R₂O, 1-10% R'О, 0-4% Al₂O₃, 0-6% B₂O₃, 0-5% Fe₂O₃, 0-2% CaF₂, 0-4% TiO₂, при этом R₂O представляет собой один или несколько оксидов щелочных металлов, а предпочтительно Na₂O и, возможно, (до 2%) Li₂O, а R'О представляет собой один или несколько компонентов, выбранных среди оксидов щелочно-земельных металлов, ZnO и MnO. Волокна из щелочестойкого стекла, согласно изобретению, имеют особое преимущество относительно целей изобретения, как это будет показано ниже.

Замасливавшая композиция, покрывающая волокна, согласно изобретению, может представлять собой водную композицию, безводную композицию или может содержать, например, менее 5% вес. соединений, выполняющих исполнительную роль растворителя. В большинстве случаев замасливавшая композиция, согласно изобретению, представляет собой водную композицию, содержащую от 70 до 98 вес.% воды и имеющую вид водной дисперсии (эмulsionи, суспензии, смеси эмульсий(ий) и/или суспензий(ий) или раствора).

Как указывалось выше, эта композиция содержит по меньшей мере один силикан, в основном выбранный из ограниченной группы силиканов, отвечающих определению, данному выше. Использование для упрочнения органических и/или неорганических материалов стекловолокон, покрытых замасливавшей композицией, включающей один или несколько этих силиканов, согласно изобретению, позволяет получить композиты, обладающие улучшенным(и) механическим(и) свойствам(ами) перед и в течение по меньшей мере некоторого времени после старения в по меньшей мере одной из следующих коррозионных сред: влажная среда, среда, загрязненная аС, кислотная среда, щелочная среда, или/и позволяет получить композиты, механические свойства которых лучше сохраняются во времени (снижение механических свойств менее быстрое). При этом отмеченное улучшение свойств

находится в зависимости от типа стекловолокна, покрытого этой композицией от упрочняющего материала, и от рассмотренной коррозионной среды.

Говоря о "улучшенных" механических свойствах, всегда имеют в виду механические свойства, улучшенные по отношению к свойствам тех же самых стекловолокон, но непокрытых замасливавшей композицией согласно изобретению, а точнее тех же самых стекловолокон, покрытых обычной замасливавшей композицией, содержащей в качестве синапа силан, отличающейся от того, что назван в настоящем изобретении.

Особенно интересные результаты получены в случае, когда стекловолокна, согласно изобретению, представляют собой волокна из щелочестойкого стекла, при этом связь этих волокон с органическими материалами, а точнее с термореактивными материалами, представляется весьма благоприятной композиты, полученные из этих волокон и органического материала обладают наилучшими механическими свойствами до старения и в течение по меньшей мере некоторого времени после старения в коррозионной среде, какой бы она ни была, при этом сравнение свойств осуществляются с композитами, полученным из тех же самых органических материалов и обычных волокон из щелочестойкого стекла, которые не покрыты замасливавшей композицией, согласно изобретению, а более точно сравнение свойств осуществляют, рассматривая композиты на основе волокон из щелочестойкого стекла, покрытым жировым составом, содержащим силан, отличающийся от синапа, заявляемого в настоящем изобретении. Волокна из щелочестойкого стекла, покрыты замасливавшей композицией, согласно изобретению, могут быть таюю с успехом использованы не только для непосредственного упрочнения неорганических коррутирующих материалов, например, основных материалов, таких как цемент, но также, что совершенно неожиданно, с большим успехом для упрочнения органических материалов, рассчитанных или не рассчитанных на значительные нагрузки в коррозионной среде (например, в элементах).

Кроме того, замечено, что волокна из щелочестойкого стекла, покрыты составом, согласно изобретению, пригодны для тканя, что позволяет их использовать по таким назначениям, как выполнение сеток для фасада, причем эти сетки до настоящего времени выполнялись из волокон из стекла Е, покрытых защитным веществом (в основном, имеющим вид концентрированной эмульсии нескольких пленкообразующих полимеров типа бутадиена, полихлориэтила, вкрилового полимера). Использование по такому назначению волокон из щелочестойкого стекла, первоначально уже по своей природе более пригодных, чем волокна из стекла Е, для непосредственного упрочнения основных материалов, таких как цемент, и не требующих по этой причине защиты органическим веществом при применении по этому назначению, позволяет таким образом исключить применение дополнительного защитного материала.

Композиты, полученные на основе органического материала и других

стекловолокон, покрытых замасливавшим составом, согласно изобретению, - таких как волокна из стекла R или Е, согласно изобретению, - также обладают повышенными механическими свойствами до старения и в течение по меньшей мере некоторого времени после старения в по меньшей мере некоторых корrodирующих средах, при этом указанное повышение механических свойств в ряде случаев менее значительно, чем в случае, когда используются волокна, выполненные из щелочестойкого стекла, согласно изобретению. Однако использование волокон из стекла Е, согласно изобретению, для получения композитов не обеспечивает повышения механических свойств этих композитов, когда последние подвергаются значительным нагрузкам в кислотной среде. Таким же образом использование волокон из стекла Е, согласно изобретению, в основной среде не приводит к заметному повышению механических свойств получаемых композитов. Кроме того, во влажной среде и/или в среде, загрязненной NaCl, повышение механических свойств композитов в период после старения отмечается в течение менее продолжительного времени при использовании волокон из стекла R, согласно изобретению, чем при использовании волокон из щелочестойкого стекла, согласно изобретению. Волокна из стекла R или Е, согласно изобретению, позволяют, однако, получать композиты, механические свойства которых, несмотря на все, особо повышены из-за хорошей природной адгезии волокон из стекла R или Е и органических материалов.

Преимущественно группа R₄ силен, упомянутого в описании изобретения, имеет следующую формулу:

$$R_6 \otimes R_6$$

где:

\textcircled{O} представляет собой ненасыщенный цикл, при этом названный цикл предпочтительно представляет собой бензольный цикл, при этом названный цикл представляет собой парацизомер.

R₆ представляет собой ненасыщенную цепь, сопряженную с циклом.

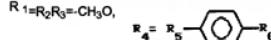
Предпочтительно R₆ = -(CH=CH)_mH, причем "m" - целое число, равное от 1 до 4, в основном, соразмерно пространственному загромождению. В особо предпочтительном случае "m" = 1 или возможно 2.

R₅ представляет собой алифатическую цепь, содержащую алкил(ы) и возможно амин(ы) (эта или эти аминогруппы могут способствовать некоторым сочетаниям с другими компонентами замасливавшего состава и/или с упрочняющими материалами), при этом число атомов в основной цепи составляет от 4 до 20, в основном соразмерно пространственному загромождению. Эта цепь может быть разветвленной и иметь ненасыщенности в основном на своих ответвлениях. Предпочтительно эта алифатическая цепь содержит алкил(ы) и амин(ы). Однако преимущественно она содержит по меньшей мере 4 углерода и остается преобладающим соединением групп алкил (например, преимущественно эта цепь содержит по меньшей мере в 3 раза большие алкильных групп, чем аминогрупп), она преимущественно состоит из последовательности групп, имеющих

следующую формулу: $-(\text{CH}_2)_n-\text{NH}$, где "n" - целое число, изменяющееся в соответствии с группами и преимущественно менее 4, и заканчивающееся на каждом из своих концов алкильной группой. Например, $R_5 = -(\text{CH}_2)_n-\text{NH}-(\text{CH}_2)_m$ с "n", "m" - 4.

Группа R_3 силана, упомянутого в описании изобретения, может представлять собой группу типа R_4 или R_5 или аллоксигруппу, а преимущественно является аллоксигруппой. Аллоксигруппы силана, согласно изобретению, являются преимущественными группами, выбранными среди этоксигрупп и метоксигрупп.

Согласно предпочтительному варианту выполнения изобретения, замасливавшая композиция, используемая согласно изобретению, содержит по меньшей мере один сплав, как он определен выше, в котором:



при $R_6=-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH}_2$, а $R_8=-\text{CH}=\text{CH}_2$, т.е., 1-винилбензил-4-аминотиоптиламино-пропил триметоксисилан.

Содержание силана(ов), имеющих формулу, данную в описании изобретения, в замасливавшей композиции, заявляемом в настоящем изобретении, в основном составляет от 0,5 до 20 вес.%, предпочтительно от 2 до 15 вес.%, а особо предпочтительно между 4-5 и 13 вес.%, от сухого экстракта жирового состава; при этом отмечаемое повышение механических свойств композитов растет в основном с ростом содержания силана (исключение составляет случай, когда волокна из стекла E используются в кислотной среде, как это показано ранее). При содержании силана(ов), согласно изобретению, ниже 0,5 вес.%, улучшение механических свойств мало заметно, при содержании менее 2 вес.% это улучшение в основном малозначительно, в при содержании силанов более 15 вес.%, согласно изобретению, стоимость замасливавшего состава становится очень значительной, не обеспечивая при этом дальнейшего улучшения свойств, и даже, в ряде случаев, при содержании более 20% наблюдаются снижение названных свойств.

Помимо по меньшей мере одного силана, названного выше, замасливавшая композиция, согласно изобретению, может содержать один или несколько других силанов, играющих в основном роль агентов, обеспечивающих сочетание, а более конкретно, состав может содержать один или несколько обычно применяемых силанов в замасливавших составах, например, гамма-метакрилосигнопропилтриметоксицислан и гамма-глицидоксипропилтриметоксицислан и т.д. при этом такие силаны могут способствовать сочетанию между стекловолокном и упрочняемым материалом. В этом случае содержание силана или силанов, отличных от силана, названного согласно изобретению, в основном составляет менее 12 вес.%, но предпочтительно менее 5 мас.%, от сухого экстракта состава, согласно заявленному изобретению, при этом максимальное содержание силана(ов) (все силаны смешаны) не превышает 25 вес.% от

сухого экстракта состава, заявляемого в настоящем изобретении. Замасливавшая композиция может также содержать и другие агенты сочетания, например титанаты, циклонаты и т.д., или органические соединения, облегчающие сочетание стекловолокон с некоторыми органическими материалами.

В соответствии с предпочтительным вариантом выполнения изобретения, покрывающий волокна состав содержит, помимо силана или силанов, согласно изобретению, по меньшей мере один адгезивный агент, т.е. агент, обеспечивающий обычно связь ниточек между собой (целостность) внутри волокна, имеющий вид

- 10 соединения со свойствами(ами) эпокси, а предпочтительно полимер с по меньшей мере частично полимеризованными функциями, обладающий по меньшей мере одним свойством эпоксигруппы, при этом этот "предполимер" представляет собой, например, диэпоксидсодержащее производное бисфенола А или F, смолу эпоксиенол-новолак или эпоксиенол-новолак, этилфенилглицидин, этилглицидиндиаландонглицидин и т.д.
- 15 Комбинированное использование по меньшей мере одного силана, а что определено согласно изобретению, в по меньшей мере одного адгезивного агента, имеющего по меньшей мере одно свойство эпоксигруппы в замасливавшей композиции согласно изобретению, позволяет получить еще более хорошие и значительно повышенные механические свойства композитов, полученных из этих волокон и органического и/или неорганического материала, при этом
- 20 механические свойства определяются до старения в коррозионной среде в течение по меньшей мере какого-то времени старения и после старения. Кроме того, комбинированное использование названных компонентов позволяет получить замечательные результаты в отношении стойкости к коррозии (потеря значительно менее быстрая механических свойств во времени в коррозионной среде) как этих композитов, так и волокон, особенно при этом необходимо отметить, что достигаемая коррозионная стойкость более значительна, чем в случае, когда используют состав, содержащий в эквивалентном количестве только один из названных компонентов (синергический эффект).

- 25 25 Состав может также содержать один или несколько других адгезивных агентов, например, адгезивный агент со свойством(ами) полизифира, например, поливинилцетата, при этом такие адгезивные агенты содержатся дополнительно в адгезивным агентам со свойством(ами) эпоксигруппы или же вместо них. Однако вариант при отсутствии адгезивного агента со свойством(ами) эпоксигруппы менее предпочтительный, чем вариант с использованием последнего, как это будет показано ниже. Содержание адгезивного(ых) агента(ов) преимущественно составляет от 0 до 85 вес.%, но в основном составляет от 50 до 75 вес.% от сухого экстракта состава, при этом по меньшей мере 85% этого количества составляют адгезивные агенты со свойствами эпоксигруппы, как упоминалось выше.
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60

В соответствии с предпочтительным вариантом выполнения изобретения, главным образом в случае, когда волонона предназначены для непосредственного упрочнения основного материала, например цемента, состав содержит, помимо по меньшей мере одного силана, что был определен выше, и, возможно, по меньшей мере одного адгезивного агента со свойствами эпоксигруппы, по меньшей мере одну фосфоновую кислоту или производное фосфоновой кислоты. Эта кислота или производное фосфоновой кислоты может быть представлено, например, гексаметилендиаминететраметилфосфонатом калия, диглиптениламинететраметилфосфонатом калия, бутанфосфонатетрикарбоновой кислоты, бутанфосфортикарбонатом натрия, оксизадифосфоновой кислотой, оксизадифосфонатом натрия и т.д. Использование для покрытия стекловолокон состава, содержащего по меньшей мере названный силан, согласно изобретению, в комбинации с по меньшей мере одной кислотой или производной фосфоновой кислоты, позволяет достичнуть как волононам, так и композитам на основе этих волонон, согласно изобретению, значительной коррозионной стойкости, особо, когда стекловолокна непосредственно соединяются с неорганическим основным материалом, таким как цемент. Кombинированное использование по меньшей мере одного силана, согласно изобретению, по меньшей мере одной кислоты или производного фосфоновой кислоты и по меньшей мере одного адгезивного агента со свойствами эпоксигруппы в составе, покрывающем волонона, согласно изобретению, позволяют получить волонона, обладающие удивительной стойкостью к старению в по меньшей мере некоторых коррозионных средах, например, в щелочной среде. При этом достигаемая коррозионная стойкость более значительна, чем в случае, когда используют состав, содержащий в эквивалентных количествах только один или два из названных компонентов. Этот синергический эффект замечается особо тогда, когда стекловолокна непосредственно соединены с неорганическим основным материалом, таким как цемент.

Содержание фосфоновой кислоты в основном составляет от 0 до 40 вес.% от сухого экстракта состава, но преимущественно, особо в случае, когда стекловолокна предназначаются для непосредственного соединения с неорганическим основным материалом, таким как цемент, содержание составляет от 10 до 40 вес.% от сухого экстракта состава.

Помимо вышеуказанных компонентов, композиция, согласно изобретению, может также содержать другие компоненты, а именно компоненты, обычно используемые в замасливывающих композициях, например, смазывающие агенты или же пленкообразующие агенты, текстильные агенты, антистатические агенты, эмульгаторы, поверхности-активные вещества, смачивающие агенты и т.д., при этом содержание этих агентов предпочтительно составляет менее 30 вес.% от сухого экстракта состава. В большинстве случаев композиция содержит по меньшей мере один

смазывающий агент, например, сложный эфир кислоты жирного ряда или производное спирта жирного ряда, при этом содержание смазывающего агента предпочтительно составляет по меньшей мере 5 вес.% от сухого экстракта состава.

Композиция, согласно изобретению, может быть получена путем смешивания непосредственно всех компонентов или путем прибавления компонентов в нескольких этапов.

10 В основном силан, согласно изобретению, вводят в состав в гидролизованной форме. После смешивания активных веществ к полученной смеси можно прибавить растворитель, в основном, воду для того, чтобы получить состав и желаемые пропорции.

15 В том случае, когда замасливывающая композиция, согласно изобретению, имеет форму водной дисперсии, сухой экстракт состава в основном составляет от 2 до 30 вес.% всей композиции.

20 В основном замасливывающую композицию наносят в одну стадию на ниточки перед тем, как их собрать в волонона, как это объяснено выше. Однако компоненты замасливывающей

25 композиции, покрывающие волонона, могут быть нанесены в несколько стадий, например, силан, согласно изобретению, может быть нанесен в гидролизованной форме независимо от других компонентов композиции, но предпочтительно до осаждения других компонентов, чтобы силан был в непосредственном контакте со стеклом волонона.

Потери при прокаливании волонона, согласно изобретению, составляют преимущественно от 0,2 до 4% от веса волонона, преимущественно от 0,3 до 2% от веса волонона. Эти волонона позволяют

30 эффективно упрочнять органические или неорганические материалы и позволяют получить композиты, обладающие повышенными механическими свойствами в коррозионной среде, как объяснено выше.

40 Композиты, полученные на основе волонона, согласно изобретению, содержит по меньшей мере один органический и/или по меньшей мере один неорганический материал и стекловолокна, при этом по меньшей мере одна часть волонона представляет собой волонона, заявляемые в настоящем изобретении. Стекловолокна, согласно изобретению, преимущественно находится в сочетании с термореактивными материалами (сложные виниловые эфиры, сложные полизиэфиры, фенольные, эпоксидные, акриловые), при этом предпочтение отдается сложным виниловым эфирам, как более стойким к действию коррозии, чем другие органические материалы, и/или со связующими материалами (цемент, бетон, известковый раствор, гипс, соединения, образовавшиеся при реакции между окисью кальция, двуокисью кремния и водой ...), причем упрочнение связующих материалов возможно осуществлять непосредственно или в порядке выполнения предварительных операций (осуществление предварительно сочетания с органическим материалом до введения в цемент).

55 Нижеследующие примеры ни в какой мере не ограничивают заявляемое изобретение, а лишь иллюстрируют стекловолокна и композиции, согласно изобретению, и

60

позволяют сравнивать механические свойства до и после старения композитов, выполненных на основе стекловолокон, согласно изобретению, с механическими свойствами композитов, выполненных на основе традиционных стекловолокон.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 1

В этом примере стеклянные ниточки диаметром 14 мкм получены путем вытягивания ниточек жидкого стекла, при этом используемое стекло представляет собой стекло цвеночестое, состав которого представлен ниже в вес. процентах:

SiO₂ - 61,6
Al₂O₃ - 0,9
ZrO₂ - 16,8
CaO - 5,4
Na₂O - 14,7
K₂O - 0,3
Fe₂O₃ - 0,05
Фтор - 0,26.
TiO₂ - 0,1
SO₃ - 0,5.
0,15 вес. %

Эти ниточки покрывают в процессе их перемешивания перед тем, как собрать в волокна, замасливющим составом, включающим 1 вес.% смазочного агента на основе этоксилированного нонилфенола (торговая марка "IGEPAL CO 880" фирмы GAF), 0,15 вес. % гамма-метакрилоспропилтриметоксисилана (торговая марка "Silquest A 174" фирмы OSI), при этом наполнителем является вода. Волокна, полученные при обединении ниточек, линейная масса ("титр") которых составляет 300 г/м (теко), наматывают в клубок, затем сушат теплым воздухом при температуре 130°C. Эти волокна затем вытягивают из клубков для того, чтобы сформировать пластины из параллельных волокон, согласно нормам NF 57-152. Упрочненная смола представляет собой полизифирную смолу M 402, выпускаемую под этим же торговым названием фирмой CRAY-VALLEY, к которой добавлено на 100 весовых частей полисириловой смолы 15 частей мигцита, выпускавшего под названием "F 8010 C" фирмой CRAY-VALLEY, 16,5 частей стирола и 1,5 частей ускорителя, выпускаемого под торговым названием "ГНМ 60" фирмой CIBA GEIGY.

Механические свойства, определяемые при изгибе этих пластин, определены в соответствии с нормами ISO 178 до старения и после погружения этих пластин в воду при температуре 98°C на 24 часа (ускоренное старение). Разрывное напряжение при изгибе, для содержания стекла, сведенного к 100%, составляет 1120 МПа (погрешность 122 МПа на 10 пластин) до старения и 186 МПа (погрешность 20 МПа) после старения.

ПРИМЕР 1

Все материалы и действия аналогичны указанным в сравнительном примере 1, однако замениают гамма-метакрилоспропилтриметоксисилан на 1-винилибензил-4-метиламиноэтапропилтриметоксисилан в виде хлоргидрата в растворе метанола, этот раствор выпускается под названием "Silarie Z-6032" фирмой DOW CORNING).

Разрывное напряжение при изгибе, для содержания стекла, сведенного к 100%,

составляет 2111 МПа (погрешность 159 МПа на 10 пластин) до старения и 616 МПа (погрешность 26 МПа) после старения.

Отмечено, что использование волокон, согласно изобретению, позволяет заметно повысить устойчивость к изгибу композитов, выполненных на основе волокон и органического материала. Сопротивление старению во влажной среде значительно повышено, падение механических свойств после 7 дней ускоренного старения во влажной среде значительно ослаблено, чем отмеченное падение этих показателей при использовании волокон, покрытых силаном, который не отвечает заявляемому изобретению.

ПРИМЕР 2

Сматывание волокон из цвеночестого стекла осуществляют аналогично указанному в сравнительном примере 1, однако заменяют замасливющий состав, используемый в этом сравнительном примере, на состав, содержащий 0,08 вес.% 1-винилибензил-4-метиламиноэтапропилтриметоксисилан (водимый виде хлоргидрата в растворе метанола), 0,25 вес.% (бензиламиноэтил)-аминопропилтриметоксисилан (водимый в виде хлоргидрата в растворе метанола, этот раствор выпускается под названием "Silquest A 1128" фирмой OSI), 1,80 вес.% адгезивного агента ацетилата дигильтенгликоля, выпускаемого под названием "Naxol 2500 SH" фирмой SCOTT BAUDER), 0,42 вес.% смазочного агента и эмульгатора полизтиленгликоля, выпускаемого под названием "BREOX 2000" фирмой B.R. CHEMICALS, при этом компонентом служит вода. Сухой экстракт составляет 2,6 вес.% от веса состава.

Волокна затем вытягивают из клубков для того, чтобы сформировать пластины из параллельных волокон, согласно нормам NF 57-152. Упрочненная смола представляет собой этирфицированную виниловую смолу Derakanе 411-45, выпускаемую под этим названием фирмой DOW CHEMICALS к которой добавлено на 100 вес. частей названной смолы 0,75 вес. частей катализатора, выпускаемого под названием "Trigonal 239" фирмой AKZO, и 0,08 вес.% ускорителя, выпускаемого под названием "NL 51P" фирмой AKZO.

Механические свойства, определяемые при изгибе этих пластин, измерены в соответствии с нормами ISO 178, после того, как образцы были подвергнуты деформации, вызываемой изгибом в корrodирующющей жидкой среде при температуре 40°C в течение от 3 до 7 дней. Разрывное напряжение (выражаемое в МПа) для содержания стекла, сведенного к 100%, измеренное после этих опытов "коррозии при напряжении", соответственно в 1N-ном растворе серной кислоты, в 1N-ном растворе гидроксида натрия, в дистиллированной воде и в растворе, загрязненном 37 граммами NaCl на один литр, приведено в таблице I, данной в приложении, погрешности для 6 опытных изысканий в скобках.

ПРИМЕР 3

Этот пример осуществляют аналогично указанному примеру 2, однако на этот раз изменяют в замасливющем составе используемое содержание 1-винилибензил-4-метиламиноэтапропилтриметоксисилана

(теперь оно составляет 0,2 вес. % от веса состава) и содержание (N-бензиламинотиол)-аминопропилтитраметокси силика (теперь оно составляет 0,1 вес.% от веса состава).

Полученные результаты приведены в таблице I.

Отмечают повышение устойчивости к изгибу композитов по истечении 3 и 7 дней ускоренного старения в такой, то не было корrodирующей среде, когда увеличивают содержание силика, согласно изобретению, в составе, покрывающем используемые волокна.

ПРИМЕР 4

Этот пример осуществляют аналогично примеру 2, используя на этот раз стекловолокна, полученные из стекла E, имеющего следующий состав, выраженный в вес. процентах:



Полученные результаты приведены в таблице I.

ПРИМЕР 5

Этот пример осуществляют аналогично примеру 3, однако используют на этот раз стекловолокна, полученные из стекла E, состав которого приведен в примере 4. Полученные результаты приведены в таблице I.

Отмечают повышение устойчивости к изгибу композитов по истечении 3-7 дней ускоренного старения в дистиллированной воде или в загрязненном растворе, когда повышают содержания силика, согласно изобретению, в составе, покрывающем используемые волокна.

ПРИМЕР 6

Этот пример осуществляют аналогично примеру 2, но используя на этот раз стекловолокна, полученные из стекла R, имеющего следующий состав, выраженный в вес. процентах:



Полученные результаты приведены в таблице I.

ПРИМЕР 7

Этот пример осуществляют аналогично примеру 3, но используют на этот раз стекловолокна, полученные из стекла R, состав которого показан в примере 6.

Полученные результаты приведены в таблице I.

Отмечают повышение устойчивости к изгибу композитов по истечении 3 дней ускоренного старения в корродирующей среде, какой бы она ни была, и по истечении 7 дней ускоренного старения в кислотной или щелочной средах.

Использование волокон, согласно изобретению, позволяет также замедлить разрушение волокон и композитов в коррозионной среде.

ПРИМЕР 8

Этот пример осуществляют аналогично примеру 2, но заменяют замасливавший состав, используемый в этом примере, на состав, содержащий 0,5 вес.%

5 1-винилбенз-4-

метиламиноэтапропилтитраметоксила

(вводимого в виде хлоргидрата), 0,1 вес.%

поливинилмидилана, выпускаемого под

названием "Silquest A 1367" фирмой OSI, 3,3

вес.% адгезивного полифибрного агента,

выпускаемого под названием "Naxol 2500 SH"

фирмой SCOTT BADER, 0,6 вес.% смазочного

агента на основе полизтиленгликоля,

выпускаемого под названием "Bwox 2000"

фирмой B. R., CHEMICALS, при этом

15 комплементом служит вода. Сухой экстракт

составляет 4,5 вес.%.

Механические свойства, определяемые

при изгибе пластин, определялись аналогично

указанному в примере 2 и рассчитывались в

соответствии с нормой ISO 178 до старения и

20 после того, как образцы были подвернуты

деформации, вызываемой изгибом в жидкой

коррозионной среде при температуре, равной

40°C, в течение 7 дней. Разрывные

напряжения при изгибе (выраженное в МПа),

для содержания стекла, сведенного к 100%,

измерялись после этих опытов "коррозия при

нагружении" соответственно 1N-ном растворе

серной кислоты и в 1N-ном растворе гидрата

окиси натрия и приведены в таблице II, II,

данной в приложении.

ПРИМЕР 9

Этот пример осуществляют аналогично

примеру 8, но заменяют в использованном

замасливавшем составе адгезивный

полифибрный агент на адгезивный

эпоксидный агент, выпускаемый под

названием "EPIC-BEZ" 3510 W60" фирмой

SHELL.

Результаты приведены в таблице II.

Отмечают, что комбинированное

использование силика, согласно изобретению,

и адгезивного агента на основе эпоксидной

омоли в композитах для покрытия волокон,

согласно изобретению, позволяет добиться

удивительно высоких результатов в

отношении механических свойств, определенных до старения и по истечении 7

45 дней после старения в коррозионной среде,

композитов, полученных из этих волокон и

органического материала. Кроме того, также

комбинированное использование названных

компонентов позволяет получить волокна и

композиты совершенно необыкновенно

стойкие к действию коррозии.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР 2

Смывание волокон из щелочестойкого

стекла осуществляют аналогично указанному

в сравнительном примере 1, но заменяют

использованные в том примере

55 замасливавший состав на состав, со-

держащий 0,25 вес.% (N-

бензиламинотиол)-аминопропилтитраметокси

лана (вводимого в виде хлоргидрата в

растворе, причем этот раствор, выпускается

под названием "Durasilane 1161" фирмой

60 VINAMUL), 10 вес.% адгезивного агента на основе

поливинилцетата высокого молекулярного

веса (вводимого в виде раствора, выпуск-

аемого под названием "Vinamul R

8414" фирмой VINAMUL), 2 вес.% смазочного

агента на основе эпоксидированного

моноолеата сорбината, выпускаемого под

названием "EPI-WEZ" 3510 W60" фирмой

SHELL.

Результаты приведены в таблице II.

Отмечают, что комбинированное

использование силика, согласно изобретению,

и адгезивного агента на основе эпоксидной

омоли в композитах для покрытия волокон,

согласно изобретению, позволяет добиться

удивительно высоких результатов в

отношении механических свойств, определенных до старения и по истечении 7

45 дней после старения в коррозионной среде,

композитов, полученных из этих волокон и

органического материала. Кроме того, также

комбинированное использование названных

компонентов позволяет получить волокна и

композиты совершенно необыкновенно

стойкие к действию коррозии.

Сравнительный пример 2

Смывание волокон из щелочестойкого

стекла осуществляют аналогично указанному

в сравнительном примере 1, но заменяют

использованные в том примере

55 замасливавший состав на состав, со-

держащий 0,25 вес.% (N-

бензиламинотиол)-аминопропилтитраметокси

лана (вводимого в виде хлоргидрата в

растворе, причем этот раствор, выпускается

под названием "Durasilane 1161" фирмой

60 VINAMUL), 10 вес.% адгезивного агента на основе

поливинилцетата высокого молекулярного

веса (вводимого в виде раствора, выпуск-

аемого под названием "Vinamul R

8414" фирмой VINAMUL), 2 вес.% смазочного

агента на основе эпоксидированного

моноолеата сорбината, выпускаемого под

названием "EPI-WEZ" 3510 W60" фирмой

SHELL.

Результаты приведены в таблице II.

Отмечают, что комбинированное

использование силика, согласно изобретению,

и адгезивного агента на основе эпоксидной

омоли в композитах для покрытия волокон,

согласно изобретению, позволяет добиться

удивительно высоких результатов в

отношении механических свойств, определенных до старения и по истечении 7

45 дней после старения в коррозионной среде,

композитов, полученных из этих волокон и

органического материала. Кроме того, также

комбинированное использование названных

компонентов позволяет получить волокна и

композиты совершенно необыкновенно

стойкие к действию коррозии.

Сравнительный пример 2

Смывание волокон из щелочестойкого

стекла осуществляют аналогично указанному

в сравнительном примере 1, но заменяют

использованные в том примере

55 замасливавший состав на состав, со-

держащий 0,25 вес.% (N-

бензиламинотиол)-аминопропилтитраметокси

лана (вводимого в виде хлоргидрата в

растворе, причем этот раствор, выпускается

под названием "Durasilane 1161" фирмой

60 VINAMUL), 10 вес.% адгезивного агента на основе

поливинилцетата высокого молекулярного

веса (вводимого в виде раствора, выпуск-

аемого под названием "Vinamul R

8414" фирмой VINAMUL), 2 вес.% смазочного

агента на основе эпоксидированного

моноолеата сорбината, выпускаемого под

названием "EPI-WEZ" 3510 W60" фирмой

SHELL.

Результаты приведены в таблице II.

Отмечают, что комбинированное

использование силика, согласно изобретению,

и адгезивного агента на основе эпоксидной

омоли в композитах для покрытия волокон,

согласно изобретению, позволяет добиться

удивительно высоких результатов в

отношении механических свойств, определенных до старения и по истечении 7

45 дней после старения в коррозионной среде,

композитов, полученных из этих волокон и

органического материала. Кроме того, также

комбинированное использование названных

компонентов позволяет получить волокна и

композиты совершенно необыкновенно

стойкие к действию коррозии.

Сравнительный пример 2

Смывание волокон из щелочестойкого

стекла осуществляют аналогично указанному

в сравнительном примере 1, но заменяют

использованные в том примере

55 замасливавший состав на состав, со-

держащий 0,25 вес.% (N-

бензиламинотиол)-аминопропилтитраметокси

лана (вводимого в виде хлоргидрата в

растворе, причем этот раствор, выпускается

под названием "Durasilane 1161" фирмой

60 VINAMUL), 10 вес.% адгезивного агента на основе

поливинилцетата высокого молекулярного

веса (вводимого в виде раствора, выпуск-

аемого под названием "Vinamul R

8414" фирмой VINAMUL), 2 вес.% смазочного

агента на основе эпоксидированного

моноолеата сорбината, выпускаемого под

названием "EPI-WEZ" 3510 W60" фирмой

SHELL.

Результаты приведены в таблице II.

Отмечают, что комбинированное

использование силика, согласно изобретению,

и адгезивного агента на основе эпоксидной

омоли в композитах для покрытия волокон,

согласно изобретению, позволяет добиться

удивительно высоких результатов в

отношении механических свойств, определенных до старения и по истечении 7

45 дней после старения в коррозионной среде,

композитов, полученных из этих волокон и

органического материала. Кроме того, также

комбинированное использование названных

компонентов позволяет получить волокна и

композиты совершенно необыкновенно

стойкие к действию коррозии.

Сравнительный пример 2

Смывание волокон из щелочестойкого

стекла осуществляют аналогично указанному

в сравнительном примере 1, но заменяют

использованные в том примере

55 замасливавший состав на состав, со-

держащий 0,25 вес.% (N-

бензиламинотиол)-аминопропилтитраметокси

лана (вводимого в виде хлоргидрата в

растворе, причем этот раствор, выпускается

под названием "Durasilane 1161" фирмой

60 VINAMUL), 10 вес.% адгезивного агента на основе

поливинилцетата высокого молекулярного

веса (вводимого в виде раствора, выпуск-

аемого под названием "Vinamul R

8414" фирмой VINAMUL), 2 вес.% смазочного

агента на основе эпоксидированного

моноолеата сорбината, выпускаемого под

названием "EPI-WEZ" 3510 W60" фирмой

SHELL.

Результаты приведены в таблице II.

Отмечают, что комбинирован

названием "Tweel 80" фирмой ICI, и на основе жирной кислоты, выпускаемой под названием "Lulosol N68" фирмой SIDOBRE SINNOVA, при этом компонентом в основном служит вода. Сухой экстракт составляет примерно 12 вес.-%.

Затем волокна вытягиваются из клубков и заливают цементной массой Portland Artificiel типа CPA-CEM 1 42,5 (норма NF P15-301) при отношении вода/цемент, равном 0,4, следя за тем, чтобы части волокон выступали из мокрого цемента. Затем цемент твердеет при температуре окружающей среды в течение 1 часа, а затем в воде в течение 23 часов. Разрывное напряжение при растяжении волокон, заключенных в цементные блоки, измеряется на динамометре INSTRON и до после старения в воде при температуре 80°C в течение 4 дней. Результаты (даные в МПа) приведены в таблице II. Остаточное напряжение (начне говоря, напряжение после старения, выраженное в процентах от исходного напряжения), также указано.

ПРИМЕР 10

Этот пример осуществляют аналогично Сравнительному примеру 2, но используют указанный в том примере замасливавший состав, в котором исключен (*N*-бензиламиноэтил)-аминопропилприметоксислан, и содержит сверх того 1-винилиндол-4-метиламиноэтиламинопропилприметоксислан в количестве 5 вес.% по отношению к сухому экстракту состава, а также более низкое количество смазочного агента и адгезивного агента, при этом сухой экстракт составляет 12 вес.%.

Полученные результаты представлены в таблице III.

ПРИМЕР 11

Этот пример осуществляют аналогично примеру 10, но используют замасливавший состав, в котором вместо адгезивного поливинилцетатного агента использован адгезивный агент на основе дигидроксипропиля бифенола A (выпускаемого под названием "Neoxil 8294" фирмой DSM ITALIA), взятый в количестве, указанном в примере 10, в отношении адгезивного агента, при этом названный состав имеет сухой экстракт, составляющий 12 вес.%.

Полученные результаты приведены в таблице III.

ПРИМЕР 12

Этот пример осуществляют аналогично примеру 11, но используют замасливавший состав, содержащий дополнительную оксиконтактнофосфоновую кислоту, выпускаемую под названием "Masquol R 210", фирмой PROTEX, взятую в количестве 18 вес.-% по отношению к сухому экстракту состава, который содержит меньшее количество смазочного и адгезивного агентов, при этом сухой экстракт также составляет 12 вес.%.

Полученные результаты приведены в таблице III.

Отмечают улучшение устойчивости к растяжению волокон до ускоренного старения и по истечении 4 дней после него в случае, если эти волокна покрыты составом, согласно изобретению. Это улучшение более значительно, когда состав содержит такое адгезивный агент со свойствами эпоксидгруппы и/или фосфоновую кислоту. Замечено также, что стойкость к действию коррозии в щелочной среде значительно более существенна

(снижение механических свойств более слабое при старении), когда состав содержит помимо силана, согласно изобретению, по меньшей мере один адгезивный агент со свойством(ами) эпоксидгруппы и по меньшей мере одну фосфоновую кислоту.

Волокна, предлагаемые в настоящем изобретении, могут быть использованы при получении различных композитов и, в основном, для непосредственного упрочнения цемента (применение: сетки для фасадов и т.д.) или для ее непосредственного упрочнения цемента (применение: замена стальной арматуры и т.д.).

Формула изобретения:

1. Стекловолокно для упрочнения органических или неорганических материалов, покрытое замасливавшей композицией, включающей по меньшей мере один силан, имеющий следующую формулу $\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)$,
- 20 в которой R_1 , R_2 представляют собой аллоксигруппу;
- R_3 представляет собой остаток на основе углерода, водорода и, возможно, азота;
- 25 R_4 представляет собой остаток на основе только углерода, водорода и, возможно, азота, содержащий по меньшей мере один ненасыщенный цикл, замещенный по меньшей мере одной ненасыщенной цепью, сопряженной с циклом.
- 30 Стекловолокно по п.1, отличающееся тем, что R_4 имеет следующую формулу $\text{R}_5 \Phi \text{R}_6$
- в которой Φ представляет собой бензольный цикл;
- $\text{R}_5 = -(\text{CH}=\text{CH})_m\text{H}$, при этом $m =$ целое число, равное 1 - 4;
- 35 R_6 представляет собой алфатическую цепь, содержащую аликины и, возможно, амины, при этом число атомов в основной цепи составляет 4 - 20, причем
- 40 R_3 представляет собой группы типа R_4 или R_5 или аллоксигруппу.
3. Стекловолокно по любому из пп.1 или 2, отличающееся тем, что замасливавшая композиция дополнительно содержит по меньшей мере один адгезивный агент, обладающий по меньшей мере одним свойством эпоксидгруппы.
4. Стекловолокно по любому из пп.1-3, отличающееся тем, что композиция дополнительно содержит по меньшей мере одну фосфоновую кислоту или производное фосфоновой кислоты.
5. Стекловолокно по любому из пп.1-4, отличающееся тем, что композиция дополнительно содержит по меньшей мере один адгезивный агент, имеющий по меньшей мере одно свойство эпоксидгруппы и по меньшей мере одну фосфоновую кислоту или производное фосфоновой кислоты.
6. Стекловолокно по любому из пп.1-5, отличающееся тем, что оно получено из щелочестойкого стекла.
- 60 7. Замасливавшая композиция для стекловолокон, содержащая по меньшей мере один силан, имеющий формулу $\text{Si}(\text{R}_1)(\text{R}_2)(\text{R}_3)(\text{R}_4)$,
- в которой R_1 , R_2 представляют собой аллоксигруппы,
- R_3 представляет собой аллоксигруппу или

остаток только на основе углерода, водорода и, возможно, азота,

R_d представляет собой остаток на основе только углерода, водорода и, возможно, азота, содержащий по меньшей мере один ненасыщенный цикл, замещенный по меньшей мере одной ненасыщенной целью, сопряженной с этим циклом.

8. Композиция по п.7, отличающаяся тем, что содержит по меньшей мере один адгезивный агент, обладающий по меньшей мере одним свойством эпоксигруппы, и/или по

меньшей мере одну фосфоновую кислоту или производное фосфоновой кислоты.

9. Композит, содержащий по меньшей мере один органический материал и/или один неорганический материал и содержащий стекловолокно, отличающийся тем, что по меньшей мере часть этих волокон представляют собой стекловолокно по любому из пп.1-6.

10. Композит по п.9, отличающийся тем, что он содержит по меньшей мере один цементный материал.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Таблица I

		Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	
Кислотная	3 дня	810	1602	1304	518	1522	2001	
среда		(40)	(172)	(431)	(243)	(402)	(199)	
	7 дней	681	834	0	0	1207	1508	
		(31)	(65)			(255)	(233)	
Среда,	3 дня	864	1340	2129	2142	1524	1642	
содержащая		(85)	(108)	(38)	(217)	(372)	(393)	
Н/ОН	7 дней	627	657	1979	1822	1325	1535	
		(94)	(152)	(118)	(229)	(320)	(251)	
Среда-ди-	3 дня	795	1536	2067	2241	1530	1986	
стиллиро-		(47)	(82)	(220)	(102)	(300)	(139)	
ванная	7 дней	634	771	1835	2144	1142	1109	
вода		(37)	(67)	(83)	(151)	(254)	(165)	
Среда-соль	3 дня	935	1670	2065	2231	1512	1935	
/acel		(101)	(246)	(133)	(123)	(352)	(315)	
	7 дней	679	931	2019	2235	1273	1275	
		(51)	(72)	(150)	(119)	(257)	(291)	

RU 2 1 6 8 4 7 1 C 2

RU 1 6 8 4 7 1 C 2

Таблица II

		Пример 8	Пример 9
Кислотная	до старения	2195	2275
среда	7 дней	835	2230
Среда, со-	до старения	2195	2275
дергашая	7 дней	655	2125
Н/ОН			

Таблица III

	Сравнительный пример 2	Пример 10	Пример 11	Пример 12
Напряжение до старения (МПа)	1032	1422	1830	1621
Напряжение по истечению 4 дней (МПа)	303	385	640	736
Остаточное напряжение (%)	29	27	35	45

RU 2168471 C2

RU 2168471 C2